

1017267

EUROPEAN PATENT

LITERAATUUR KOPIEEN

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01163201
PUBLICATION DATE : 27-06-89

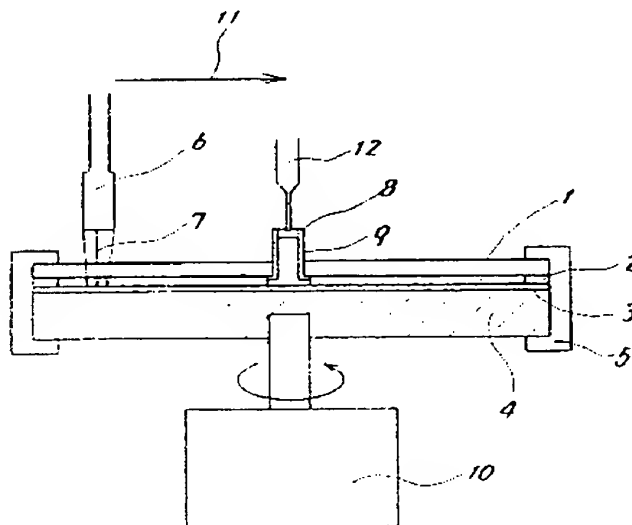
APPLICATION DATE : 27-11-87
APPLICATION NUMBER : 62299242

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : MIYAZAKI MASAMITSU;

INT.CL. : C08F 2/00 B29C 39/08 B29C 39/22
C08F 2/48 C08F 20/18 C08F 20/18
C08F 20/20 G11B 7/26 // B29K105:32

TITLE : PRODUCTION OF MOLDED ARTICLE
OF TRANSPARENT PLASTIC



ABSTRACT : PURPOSE: To efficiently obtain a transparent substrate having a light mechanical and optical strains, low water absorption ratio and excellent shape accuracy of substrate in curing a casting material in a mold, by rotating a casting mold and polymerizing while collecting a formed polymer at the outer peripheral part of the mold by centrifugal force.

CONSTITUTION: A monofunctional and polyfunctional (meth)acrylate compounds 9 are packed into part of clearance between top glass 1 of a casting mold and a metallic stamper 3 for groove transfer and into inner part of a center pin 8 for supplying a material, the casting mold is rotated and the acrylate compounds are irradiated at one side or both the sides with ultraviolet rays 7 from the outer peripheral part in a spot state. The ultraviolet light rays 7 are transferred in direction 11 toward the inner peripheral part, the acrylate compounds are irradiated and curing reaction is continuously advanced while moving a cured material partially gelatinized in the unreacted acrylate compounds in the casting mold to the outer peripheral part by centrifugal force of the casting mold and curing is progressed while supplying the unreacted acrylate compounds in an amount corresponding to shrinkage by curing from the center pin 8 to give a molded article of transparent plastic of desired shape.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-163201

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)6月27日
C 08 F 2/00	MAT	7224-4J	
B 29 C 39/08		7722-4F	
		7722-4F	
C 08 F 2/48	MDJ	2102-4J	
20/18	MLY	8620-4J	
	101	8620-4J	
20/20	MMV	8620-4J	
G 11 B 7/26		8421-5D	
// B 29 K 105:32			審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 透明プラスチック成形体の製造方法

⑮ 特 願 昭62-299242

⑯ 出 願 昭62(1987)11月27日

⑰ 発 明 者 松 尾 隆 広 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 宮 崎 政 光 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 森本 義弘

明 細 書

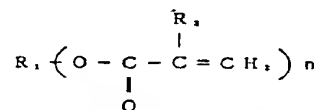
1. 発明の名称

透明プラスチック成形体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 単官能および多官能性(メタ)アクリレート化合物を注型成形法にてラジカル重合して透明プラスチック成形体を得るに際し、注成型を回転し、外周部より紫外線を片面または両面よりスポット状に照射し、注成型内における未反応アクリレート化合物中で部分的にゲル化した硬化物をその遠心力により注成型の外周部に移動させながら、紫外線を連続的に外周部から内周部へ移動するように照射して連続的に硬化反応を進行させ、かつ、回転中心より硬化収縮分に相当する未反応アクリレート化合物を補充しながら硬化を進行させ、所望の形状をした成形体を得ることを特徴とする透明プラスチック成形体の製造方法。

2. 単官能および多官能(メタ)アクリレート化合物が、下記的一般式



〔式中、 R_1 は炭素数2～50のアルコール残基であり、 R_2 はHまたは CH_3 であり、 n は1～6の数である。〕

で表わされる化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明プラスチック成形体の製造方法。

3. 注成型の回転数が30～15,000rpmの範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明プラスチック成形体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は透明プラスチック成形体の製造方法に関するものであり、たとえば光で記録、再生を行うディスク(光ディスク、光磁気ディスク、CD、CD-ROM、LDなど)のディスク基板などに利用される透明プラスチック成形体の製造方法に関する。

特開平1-163201(2)

従来の技術

透明プラスチック成形体（以下透明基板と称す）は、光学的性質の基本的性能ともいえる低複屈折率に優れた特徴を有することから近年、注目をあびている。

一般に、この透明基板は、ポリアリルカーボネート、ポリオールポリ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレートなどの重合性液状材料を型のキャビティ内に注入し、これを型内でラジカル重合させて透明基板を得る注型成形法が用いられている（特開昭58-130450号公報、同58-137150号公報）。

また、両面ガラス型内で光重合させる方法（特開昭60-202557号公報）や、真空注型や注液完了後、加圧して液状樹脂を熱重合させる方法（特開昭60-203414号公報）などがある。

従来の透明基板の注形成形法は、使用する型への反応性液状材料の注入時より透明基板成形完了まで約24時間位必要とするため、型の利用効率がきわめて悪く、溝の信号などを転写させるスタン

パー数を多くし、透明基板の生産性に大きな障害となっている。

さらに、型内で光エネルギーによるラジカル重合を完了させてしまうと、硬化反応収縮率が大きいため、基板が割れ、成形品として得られないという問題も生じている。

これを解決するために本発明者らは、単官能および多官能性（メタ）アクリレート化合物（以下、注型材料と称す）を注型成形法にてラジカル重合して透明基板を得る方法において、型内でラジカル重合して得たプラスチック基板のガラス転移温度（ T_g ）が10～100℃に達した時点で、この基板を離型した後、さらに、この基板を後硬化させて T_g が110℃以上の基板を得ることを特徴とするプラスチック基板の成形方法を開発し、これにより、型の利用効率が高く、得られる基板の破損が起りにくい、きわめて生産性の高い成形方法を提案した（特願昭60-156494号）。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、本発明者らの提案（特願昭60-1

56494号公報）では、割れないプラスチック基板の生産性の点では改善できたものの、ディスク基板として見た場合、硬化収縮にともなう基板厚みの不均一性や、ガラス面に接していた部分と離れた部分との境界面に生ずるコンタクトマークなどの観点において、基板として満足な性能を有するものがなかなか得られなかった。

本発明は、ラジカル重合から得られる透明基板において、硬化収縮により基板の厚みむらやコンタクトマークが生じるため、なかなか満足のできる透明基板が得られなかったという従来技術の問題を解決する透明プラスチック成形体の製造方法を提供するものである。

問題点を解決するための手段

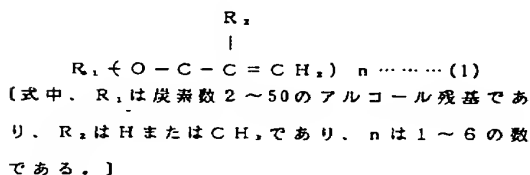
本発明は、注型材料（単官能および多官能（メタ）アクリレート化合物）を注型成形法にてラジカル重合し透明基板（透明なプラスチック成形体）を得るに際し、注成型を回転し、外周部より紫外線（以下UVと略す）を片面または両面よりスポット状に照射し、注成型内における注型材料中で

部分的にゲル化した硬化物（以下ポリマーと略す）をその回転による遠心力により注成型の外周部に移動させながら、UVを連続的に外周部から内周部へ移動するように照射して連続的に硬化反応を進行させ、かつ、回転中心より注型材料の硬化収縮分に相当する注型材料を注成型内に補充しながら硬化を進行させ、基板厚みむらやコンタクトマークのない優れた透明基板を得る製造方法を提供するものである。

UV照射を行い、型内で注型材料を硬化させる場合、外周部、内周部とも同一積算光量となるようにUVを照射しなければならない。その具体的方策として、成形体の最外周径 R_{out} と最内周径 R_{in} との比 $A = R_{out} / R_{in}$ だけ内周部に行くにしたがい直線的に回転数を上げたり、UV照射時間を外周部ほど長く、内周部になるにしたがい短くなるようUVスポットのスキャン速度を変化させたり、あるいはUV強度を外周部ほど強く、内周部ほど弱くなるよう変化させたりすることにより、全面を同一積算光量とする。

また、内外周とも同一遠心効果を得るには、内周部になるにしたがい、比A分だけ直線的に回転数を上げればよい、よって、UV照度を一定とし、外周部から内周部になるにしたがい、UVスキャン速度を変化させ直線的に比A分だけ回転数を上げることにより、均一遠心効果および均一積算光量が得られる。

上記注型材料としては、下記一般式(1)



で表わされる化合物が好適である。

このような単官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、メチルメタアクリレート、ユーヒドロキシエチルメタアクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、

(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス〔4-(メタアクリロイルジエトキシ)フェニル〕プロパンなど、メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル化合物単独およびそれらの混合物などがあげられる。しかし、光学的性質上、特に好ましくは2, 2'-ビス〔4-(β-メタクロイルオキシエトキシ)シクロヘキシル〕プロパン、ビス(オキシメチル)トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,1}〕デカンジ(メタ)アクリレート、および1, 4-ビス(メタクロイルオキシメチル)シクロヘキサンが利用できる。ここで(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両者を総称して示す。

さらに、上記の如き一般式(1)の化合物に加えて、一般的に粘度調整剤として用いられるラジカル重合性モノマーを10重量%以下の範囲で使用することが可能である。このような他の重合性モノマーとしては、たとえばスチレン、クロルスチレン、ジフロルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、塩化ビニル等のビニル

テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、テトラフロロプロビル(メタ)アクリレート、ヘキサフロロブチル(メタ)アクリレート、パーフロロアルキルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロビル(メタ)アクリレートなどがあげられる。また、多官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、2, 2'-ビス〔4-(β-メタクロイルオキシ)シクロヘキシル〕プロパン、2, 2'-ビス〔4-(β-メタクロイルオキシジエトキシ)シクロヘキシル〕プロパン、ビス(オキシメチル)トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,1}〕デカンジ(メタ)アクリレート、1, 4-ビス(メタクロイルオキシメチル)シクロヘキサン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ

化合物、メチルメタアクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ジアリルフタレートなどのアリル化合物、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-置換マレイミド化合物が挙げられる。

これらのモノマーの重合の際に使用されるラジカル重合開始剤は、型内での重合においては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アントラキノ、フェニルケトン、チオキサントンなどの光増感剤を使用し、脱型しても形状が保持できる程度に硬化させた後に脱型し、後硬化させる。この場合、過酸化ベンゾイル、ジイソプロビルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキシaid、ターシャリーブチルパーオキシピバレートなどの過酸化

特開平1-163201(4)

物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物が使用可能である。

また、上記注型内におけるラジカル重合はUVを照射することによって行い、ラジカル開始剤の添加量は注型材料100重量部に対し、0.01~10重量部であり、重合温度は10~80℃が好ましく、脱型後の後硬化としてはUV、電子線熱などを用い、熱重合のラジカル開始剤量としては、注型材料100重量部に対し、0.01~5重量部が、また重合温度は80~200℃が好ましい。そしてそれらの重合雰囲気は、空気中もしくは不活性ガス中とすることができる。

また、特願昭60-156494号で提案したように、硬化物が形状保持ができる程度に硬化させた後、離型して完全硬化するまで後硬化させるのが好ましく、そのタイミングとして、透明基板の離型時のガラス転移温度は10~100℃の範囲となる。10℃未満では硬化が不十分であるため、透明基板に変形が生じ、また100℃を越えては離型が困難になり、基板に割れ、欠けが生じやすくなるので不

適当である。すなわち、離型時の基板樹脂のT_gの範囲は10~100℃であり、好ましくは20~80℃である。

離型された透明基板は、平な場所に置かれ、T_gが110℃以上となるまで後硬化される。後硬化の手段としては、加熱、紫外線照射、電子線照射などがある。

後硬化は、温度、照射量などを段階的に調節して行うのが好ましく、少なくとも最終の後硬化温度として130℃以上で加熱するのが好ましい。さらに、200℃以上の温度では、真空又は窒素などの不活性ガス雰囲気中で硬化させて透明基板を得ることが好ましい。

作用

本発明は、注型材料を型内で硬化させる際に、注成型を回転させ、遠心力により生成ポリマーを型の外周部に集めながら重合させるため、見かけ上の硬化収縮はなくなり、反応硬化収縮による力学的歪、光学的歪を最低限におさえられるとともに、基板寸法精度ならびにコンタクトマークの発

生が全くなくなり、しかも従来例のようにモノマーとポリマーが共存する系と異なり、従来以上に成長ポリマー濃度が高く、停止反応も成長ポリマー間で起こる確率が高くなり、プリキュア時に分子量が高くてできるとともに、残存2重結合(C=C)量も減らすことができ、脱型後の後硬化も容易になる。

実施例

以下、本発明の実施例を示す。なお、実施例中の「部」は重量部を、「%」は重量%を示す。

また、実施例において得られる残存2重結含量(%）、複屈折、吸水率および分子量は、下記の試験法により測定した。

- 残存2重結含量(%)：IR分析法にて測定、1560~1660 cm^{-1} および2600~3600 cm^{-1} ピークにベースラインを記入し、それぞれのピーク面積をS₁、S₂として、

$$n = S_1 / S_2$$

とし、液状樹脂のnを100%とし、S₂=0の時を0%として検量線とし、各サンプルのn

を求め、検量線から%を算出した。

- コンタクトマーク：目視により判定、

○：なし ×：あり。

- 基板厚み：マイクロメータにより内、中、外周各8点、計24点を測定した。

- 複屈折：偏光顕微鏡OPTIPHOTO-POOL(日本光学工業(株)製)とセナルモン型コンベンセータ、GIFフィルター、 $\lambda = 546\text{nm}$ を用い、複屈折R(nm)を

$$\text{式} \quad R = \frac{0.2}{180} \text{より算出した。}$$

- 吸水率：所定条件にて硬化させたサンプル片を40℃の水中に浸漬し、飽和したときの吸水率を測定した。

- 分子量：ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)を算出した。実験条件として、流量2 mL/min 、装置として島津製作所製クロマトパックC-E4A、インプットモジュールINP-IC、検出用光源としてUV(紫外線)

特開平1-163201(5)

254mmを用い測定した。

実施例1

透明基板形状が外径φ130mm、内径φ15mm、厚み1.2mmとなるよう注成型を作成した。まず、第1図に示すように、光学研磨された上ガラス1とバックアップ4に接着された導電性金属スタンパー3とを、スペーサ2を介して、一定のクリアランスを保つように互いに向き合わせ、クランプ5により固定した。その一定のクリアランスの部分、および材料補充用センターピン8の内部に、注型材料9を満たした。このような構成の注成型を回転モータ10に取り付け、光ファイバー6を用いてUV7を外周部より照射し、注型材料9を硬化させ始めた。このとき型は1300rpmで回転させ、UV7を方向11へと内周側に移動させた。このとき、前記した比Aの分だけ内側ほど比例的に回転数を上げ、最内周部で11300rpmとなるように、また、UV照射時間は逆に、比Aの分だけ逆比例的に短くし、最外周と最内周とで同一積算光量となるよう設定した。また、硬化収縮量に相当する量

の注型材料9を中心部のセンターピン8よりディスプレイセンサー12を介して補充した。

硬化に用いたUV照射装置は、ウシオ電機(株)製スポットキュアUIS-250-01、スポット径φ10mm、UV強度250mW/cm²(365nm)となるよう設定した。

用いた注型材料9としては、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5, 2, 1, 0^{3,3'}]デカンジメタクリレート80部とシクロヘキシルメタクリレート15部、トリメチロールプロパントリアクリレート5部に対し、光増感剤(イルガキュア184(チバガイギー社製))0.5部とベンゾイルパーオキサイド0.5部を加えて、60℃に加熱し、均一に攪拌混合した後、脱泡したものを用いた。

注成型内で各部に800mJ/cm²のUV7を照射した後、脱型し、できた基板を120℃、2時間で硬化させた後、180℃、1時間で後硬化させた。

そのときの残存2重結合量と吸水率との測定結果を第1表に示す。なお、比較例1として、同一注型材料を80W/cm²のUVランプで50パス後、同

一後硬化条件で硬化させたときの測定結果を示す。

第1表

	残存2重結合量(%)		後硬化後の飽和吸水率(%)	根屈折(nm)	コンタクトマーク	基板厚み(mm)
	UV硬化後	後硬化後				
実施例1	35~25	7~10	0.9~1.2	<3	○	1.2±0.03
比較例1	40~45	15~20	1.4~1.7	3~8	×	1.2±0.08

実施例2

第2図は、本発明の実施例2を示し、この場合は、あらかじめ記録溝を形成したガラススタンパー16を用い、両面から光ファイバー17, 18を用いてUV19, 20を照射し、注型材料21を硬化させた。

注型材料9およびUV硬化条件や後硬化条件などは、実施例1で同一として、透明基板を得た。また、比較例2として、同一注成型、注型材料を用い、80W/cm²のUVランプにより両面照射で25パス後同一後硬化条件で硬化させたときの測定結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表

	残存2重結合量(%)		後硬化後の飽和吸水率(%)	根屈折(nm)	コンタクトマーク	基板厚み(mm)
	UV硬化後	後硬化後				
実施例2	30~23	6~9	0.9~1.1	<3	○	1.2±0.02
比較例2	40~43	17~21	1.5~1.7	3~10	×	1.2±0.08

実施例3

透明基板の分子量(M_v)をみるため、注型材料を単官能(メタ)アクリレートだけで構成し、前述のGPCによりM_vの変化をみた。注型材料として、メチルメタアクリレート50部、ユーヒドロキシエチルメタアクリレート20部テトラヒドロフルクリルアクリレート30部と光増感剤(イルガキュア184)を0.5部加え、注型材料とした。硬化は、実施例1ならびに比較例1と同様に行い、硬化物をDMF溶液中に溶解し、GPCにより分子量を測定した。

その結果を第3図に示す。曲線28は、実施例3の分子量分布を、曲線29は比較例3の分子量分布を示したもので実施例3の方が比較例3に比較し、全体的に高分子量側にシフトしていることがわか

特開平1-163201(6)

る。これは、実施例1で得られた残存2重結合量が比較例1に比較し、少ないこと、および吸水率が小さいことと対応している。

発明の効果

以上述べたように本発明によれば、力学的歪および光学的歪が少なく、吸水率も低く、残存2重結合量も少なく、かつ基板形状精度にすぐれた透明基板を高能率で成形することができる。また、VTRカメラレンズなどの光学部品も同様に精度よく成形することができる。

4. 図面の簡単な説明

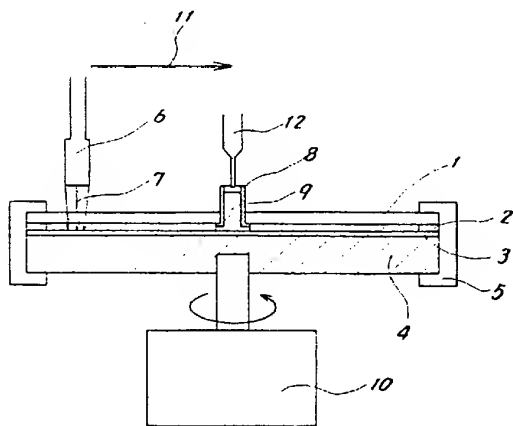
第1図および第2図は本発明の実施例に用いた成形工法を示すもので、第1図はUV片面照射用型および型に注型材料を注液した状態を示す断面図、第2図はUV両面照射用型および注液状態を示す断面図、第3図はGPCにより分子量分布を測定したときのチャート図である。

1…上ガラス、3…金属スタンパー、7、19、20…紫外線(UV)、8…センターピン、9…注型材料、10…回転モータ、12…ディスペンサー、

16…ガラススタンパー。

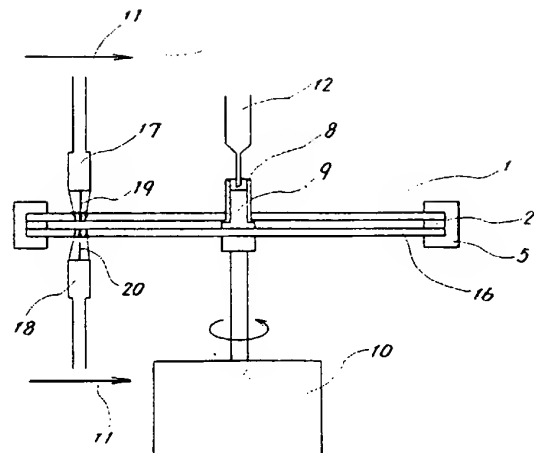
代理人 森 本 義 弘

第1図



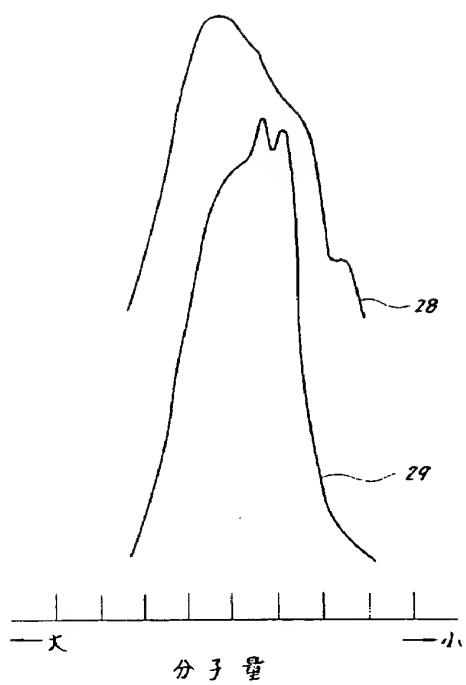
1…上ガラス
3…金属スタンパー
7…紫外線
9…注型材料
10…回転モータ
12…ディスペンサー

第2図



特開平1-163201(7)

第3圖



THIS PAGE BLANK (USPTO)